

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **07-053756**(43)Date of publication of application : **28.02.1995**

(51)Int.Cl.

C08J 9/00
B29C 61/06
// B29C 55/02
B29K 67:00
B29K105:02
B29L 7:00

(21)Application number : **05-197534**(71)Applicant : **TOYOBO CO LTD**(22)Date of filing : **09.08.1993**

(72)Inventor : **KUZE KATSURO**
SHIMIZU HIDENORI
OKUMURA SHINICHIRO
ISAKA TSUTOMU

(54) THERMALLY SHRINKABLE POROUS POLYESTER FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the subject film which is almost free from defects such as wrinkles, strain, and nonuniform shrinkage, has a beautiful finished appearance, and has cushioning properties and hence is excellent in the prevention of breakage of a glass container when used for packaging or labelling it.

CONSTITUTION: This porous polyester film has an apparent specific gravity of 0.4-1.3 and exhibits a shrinkage in the direction of the main shrinkage of 40% or higher and a shrinkage in the direction transverse to the main shrinkage of 20% or lower both when heated for 1min with air at 100°C, and exhibits a shrinkage in the direction of the main shrinkage of 12% or higher when heated for 10sec with air at 100°C to shrink the film by 40% and then heated for 10sec with.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the thermal-contraction nature polyester system film suitable as a packing material used for covering, union, sheathing, etc. It is related with the cavernous content thermal-contraction nature polyester system film which there are very few faults, such as Siwa when carrying out a thermal contraction especially, distortion, and contraction spots, and has beautiful result appearance, and has cushioning properties.

[0002]

[Description of the Prior Art] The thermal-contraction nature film is used as the object for covering, the object for union, and the object for sheathing of long objects, such as various container, such as a bottle (the bottle made from glass and plastics is included), and a can, and a pipe, a rod, wood, and various rod-like structures. For example, such thermal-contraction nature films are the purposes, such as improvement in display, protection, union, and goods value, and are used for covering a part or the whole of the cap section of a bottle, a shoulder, and a drum section. A thermal-contraction nature film is used for the use which are accumulated every and packs a box, a bottle, a board, a rod, a note, etc., the use (skin package) which is made to stick a film to packaging goods-ed, and is packed with this film again. [two or more] For the above-mentioned use, the shrinkage characteristics of this film and contraction stress are used.

[0003] As a material of the above-mentioned film, polyvinyl chloride, polystyrene, polyethylene, and hydrochloric-acid-ized rubber etc. is used. Usually, after putting the film of the shape of this tube on a bottle, or fabricating the above-mentioned film in the shape of a tube, accumulating a pipe etc. and putting the film of the shape of this tube, packing or union is performed by carrying out a thermal contraction.

[0004] However, the conventional thermal-contraction nature film is deficient in thermal resistance, and cannot perform the voile processing or retorting (pasteurization processing at the time of manufacturing a pouch-packed food) in an elevated temperature. For example, if it retorts, the conventional film will be damaged during processing.

[0005] The conventional film has a bad adhesive property with ink again. For example, even if it prints on a polyvinyl chloride film, since the adhesive property of ink and this film is bad, a good printing state is not acquired. Furthermore, since a polyvinyl chloride film lacks in thermal resistance, it is easy to generate the gel object of polymer or an additive partially at the time of film formation, and this gel object becomes the cause which a pinhole generates in a printing side.

[0006] The above-mentioned conventional film is contracted with time after film manufacture. Therefore, change of a printing pitch is produced by contraction and highly precise printing cannot be performed.

[0007] On the other hand, the thermal-contraction nature film using polyester excellent in thermal resistance, weatherability, and solvent resistance is proposed. However, the rate of a thermal contraction to the direction of desired was inadequate for this thermal-contraction nature polyester system film, and there was a trouble of being unable to make small the rate of a thermal contraction to this direction and the direction which intersects perpendicularly in it. Such a trouble may be solved by optimizing copolymerization composition of the polyester which is a raw material as indicated by JP,63-156833,A etc.

[0008] However, when the film obtained by these methods also has problems, like contraction speed is too early and the thermal contraction of the film is carried out, Siwa, distortion, contraction spots, etc. occur on the film, and beautiful appearance is hard to be acquired.

[0009] Furthermore, there are no cushioning properties in this film, and there is a problem that a glassware etc. tends to damage a glassware etc. with a shock packing or when it carries out labeling and transportation and sale are performed. Then, since it has cushioning properties, a thermal-contraction nature polyester system film excellent in the **** prevention effect with high goods value is desired.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention solves the above-mentioned conventional trouble, and the purpose has a fully large rate of a thermal contraction, and there are very few faults, such as Siwa when carrying out a thermal contraction, distortion, and contraction spots, and it is in having beautiful appearance, and moderate cushioning properties being given to the film itself, and offering the cavernous content thermal-contraction nature polyester system film which has the **** prevention effect over a glassware etc.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The cavernous content thermal-contraction nature polyester system film of this invention The rate of a thermal contraction when heating for 1 minute using 100-degree C hot blast is 40% or more in the main contraction

direction. It is the cavernous content thermal-contraction nature polyester system film which is 20% or less in this main contraction direction and the direction which intersects perpendicularly. After heating for 10 seconds using 100-degree C hot blast and carrying out the thermal contraction of this film 40%, the rate of a thermal contraction when heating for 10 seconds using 130-degree C hot blast is 12% or more in the main contraction direction, and apparent specific gravity is 1.3 or less [0.4 or more].

[0012] Below, this invention is explained in detail.

[0013] both aromatic dicarboxylic acids including the terephthalic acid which constitutes an ethylene terephthalate unit as a dicarboxylic-acid component which constitutes the polyester used for this invention an aliphatic dicarboxylic acid and an alicyclic dicarboxylic acid -- although -- it may be used As aromatic dicarboxylic acids other than a terephthalic acid Naphthalene dicarboxylic acids, such as benzene dicarboxylic-acids; 2, such as an isophthalic acid, an ortho phthalic acid, and a 5-tert-butyl isophthalic acid, and 6-naphthalene dicarboxylic acid; 4 and 4'-dicarboxy diphenyl, Dicarboxy biphenyls, such as the 2, 2, 6, and 6-tetramethyl biphenyl -4 and a 4'-dicarboxylic acid; 1, 1, the 3-trimethyl-3-phenyl indene -4, 5-dicarboxylic acid and its substitution-product; 1, 2-JIFENOKISHI ethane -4, a 4'-dicarboxylic acid And the substitution product etc. exists. As an aliphatic dicarboxylic acid, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, an azelaic acid, sebacic acid, a pimelic acid, a suberic acid, a undecanoic acid, a dodecane dicarboxylic acid, a brasylic acid, a tetradecane dicarboxylic acid, a TAPUSHIN acid, a nonadecane dicarboxylic acid, docosane dicarboxylic acids, these substitution products, etc. exist. As an alicyclic dicarboxylic acid, a 4 and 4'-dicarboxy cyclohexane, its substitution product, etc. exist.

[0014] both aliphatic diols including the ethylene glycol which constitutes an ethylene terephthalate unit as a diol component which constitutes the polyester used for this invention an alicyclic diol and an aromatic diol -- although -- it may be used As aliphatic diols other than ethylene glycol, there are a diethylene glycol, a propylene glycol, butanediol, 1, 6-hexandiol, 1, 10-Deccan diol, neopentyl glycol, 2-methyl-2-ethyl -1, 3-propanediol, the 2-diethyl -1, 3-propanediol, 2-ethyl-2-n-butyl -1, a 3-propanediol, etc. As an alicyclic diol, there is 1, 3-cyclohexane dimethanol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol etc. As an aromatic diol, there are polyalkylene glycols, such as an ethyleneoxide addition product; KISHIRI range glycol of bisphenol system compounds, such as 2 and 2-screw (4'-beta-hydroxy ethoxy diphenyl) propane and a screw (4'-beta-hydroxy ethoxy phenyl) sulfone, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol, etc.

[0015] The polyester used for this invention may be formed from the above-mentioned dicarboxylic acid and a diol. In order to prepare polyester, it is usually desirable to use combining the dicarboxylic acid and diol more than a kind, respectively, and the property as a thermal-contraction nature film may be improved by that. The kind and content of the dicarboxylic-acid component combined and used and a diol component may be suitably determined based on a desired film property, economical efficiency, etc.

[0016] The thermal-contraction nature polyester system film of this invention becomes with the constituent containing at least one sort of polyester obtained from an above-mentioned dicarboxylic-acid component and an above-mentioned diol component. It is desirable that 40-90-mol% of the whole polyester contained with the thermal-contraction nature polyester system film of this invention is an ethylene terephthalate unit. When the content rate of an ethylene terephthalate unit is less than [of the whole polyester / 40 mol %], a film not only cannot bear hot voile processing or hot retorting, but the thermal resistance of a film is low and a manufacturing cost becomes expensive. On the contrary, when exceeding 90-mol %, a secondary contraction becomes low, Siwa of the film when carrying out a thermal contraction, distortion, a contraction group, etc. happen, and beautiful result appearance is not acquired.

[0017] Each polyester used for this invention may be manufactured by the conventional method. For example, the direct esterifying method to which the direct reaction of a dicarboxylic acid and the diol is carried out; polyester or copolymerized polyester is prepared using the ester-interchange method to which dicarboxylic-acid dimethyl ester and a diol are made to react. You may perform these methods by which method of a batch process and continuous system, respectively.

[0018] Generally, since the melting point of copolymerized polyester is low, it has problems, like the handling at the time of dryness is difficult. Therefore, as for copolymerized polyester, it is desirable to mix with gay polyester and to use. Since a polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, poly (1, 4-cyclohexene dimethylene terephthalate), etc. are mentioned, it is cheap as gay polyester and it can receive, especially a polyethylene terephthalate is desirable at the point of being economical.

[0019] In the polyester constituent used for this invention, various kinds of additives contain if needed. As this additive, there are coloring agents, such as lubricant, such as a titanium dioxide, a particle-like silica, a kaolin, and a calcium carbonate, a foaming agent, an antistatic agent, an antioxidant, an ultraviolet-rays inhibitor, and a color, for example.

[0020] As mentioned above, the apparent specific gravity is 1.3 or less [0.4 or more], and the polyester film of this invention has many cavities in a film. In order to obtain such a film, in the polyester constituent used, polyester and the thermoplastics not dissolving usually contain.

[0021] As polyester and thermoplastics not dissolving, there are a polyolefine system resin, a polystyrene system resin, the poly acrylic resin, a polycarbonate system resin, a poly sulfo acid system resin, etc.

[0022] Thus, the polyester constituent obtained is amorphous and it is desirable that a glass transition temperature (Tg) is 50 degrees C or more. When Tg is less than 50 degrees C, a secondary contraction becomes low, Siwa of the film when carrying out a thermal contraction, distortion, a contraction group, etc. happen, and beautiful result appearance is no longer acquired. As for the intrinsic viscosity when mixing the various components of the above-mentioned polyester constituent, it is desirable that it is 0.50 - 1.3 d/g. In there being a possibility that intensity may fall when this intrinsic viscosity is less than 0.50 d/g and exceeding 1.3 d/g, there is a possibility of the intensity of the film obtained not going up more than fixed, and becoming disadvantageous economically.

[0023] The above-mentioned polyester constituent is fabricated in the shape of a film by the known method (for example, an extrusion process, the calender method). The configuration of a film has the shape of a plane or a tube, and is not limited especially. the obtained film -- for example, the bottom of the below-mentioned predetermined condition -- setting -- predetermined -- on the other hand, it is preferably extended by the 6.0 times [3.0 to] as many range as this 7.0 times from 2.5 times to ** (the main extension direction) 6.0 times are more desirable from 4.0 times, and 6.0 times are the most desirable from 4.5 times. In the main extension direction and the direction which intersects perpendicularly, it is preferably extended in the 1.8 times [1.1 to] as many range as this 2.0 times from 1.0 times. Whichever of the sequence of this extension may be the point. Extension to the main extension direction is performed in order to obtain the high rate of a thermal contraction in this direction. The extension to the main extension direction and the direction which intersects perpendicularly improves the shock resistance of the obtained film, and it is performed in order to ease the property in which ** is easy to be torn on the other hand. If the rate of extension of the above-mentioned right-angled direction exceeds double precision, the thermal-contraction nature to the main contraction direction and the direction which intersects perpendicularly will become large too much, the result when performing a thermal contraction will lenticulate, and it will be in a state for it to be uneven. Usually, it is desirable that the contraction of the direction which intersects perpendicularly with it to the contraction of the main extension direction is 15% or less, as for the film which extended at an above-mentioned rate, it is more desirable that it is 8 - 9% or less, and it is still more desirable that it is 7% or less. A result becomes uniform when the film which has such a contraction heat-treats.

[0024] The usual method is adopted as the extension method. There are for example, the roll extending method, the long gap extending method, the tenter extending method, and the tubular extending method in it. Also in any of these methods, extension may be serially performed by biaxial extension, simultaneous biaxial extension, 1 shaft extensions, and such combination. Although extension of the in-every-direction direction may be simultaneously performed in the above-mentioned biaxial extension, the serial biaxial extension which performs either previously may be effective, and the point of the sequence in every direction is sufficient as whichever.

[0025] At the time of the above-mentioned extension, for example, the above-mentioned film is heated more than the temperature more than T_g of the polyester which constitutes it, for example, T_g , (T_g+80 degree C) at the following temperature. If this heating is performed at the time of the extension to the main extension direction (this serves as the "main contraction direction"), the thermal contraction of this direction (the main contraction direction) and the direction which intersects perpendicularly can be suppressed. When the above-mentioned temperature requirement is (T_g+80 degree-C**25 degree C), the rate of a thermal contraction of the above-mentioned main contraction direction and the direction which intersects perpendicularly serves as the minimum mostly.

[0026] After the above-mentioned extension, operation of following heat settings and extension, cooling, etc. may be performed preferably.

[0027] After extension of a film, a heat setting is usually performed. For example, after extending a film, letting this film pass for about 1 second to 30 seconds in a 30 degrees C - 150 degrees C heating zone is recommended. This is called heat setting. performing this heat setting -- a summer elevated temperature -- the dimensional change of the film under the following high-humidity/temperature situations can be prevented

[0028] Furthermore, by cooling succeedingly, after canceling turgescence following cooling, maintaining at extension or turgescence and applying stress to a film after the above-mentioned extension, or this disposal, the contraction property by heating of the obtained film becomes better, and is stabilized.

[0029] Thus, with the thermal-contraction nature polyester system film of the obtained this invention, the rate of a thermal contraction in the 100-degree C main contraction direction (rate of a primary thermal contraction) is 40% or more. When this rate of a thermal contraction is less than 40%, and this film is made for there to be along the front face of packaging goods-ed [variant] and carries out a thermal contraction, in order to be unable to attain required contraction over details but to attain the above-mentioned rate of a primary thermal contraction, you have to stop having to heat to an elevated temperature. On the other hand, since the thermal resistance of packaging goods-ed also has a limit, it becomes [the scope of a film] narrow and is not desirable.

[0030] With the thermal-contraction nature polyester system film of this invention, it is desirable that the 100-degree C rate of a thermal contraction of the direction which intersects perpendicularly with the main contraction direction again is 20% or less, and it is 15% or less, and it is still more desirable that it is 10% or less. When the rate of a thermal contraction of a film exceeds 20% and it is made to contract as a label using the film, along with lengthwise [of a container], a film contracts greatly, and since it is distorted and curl of an edge etc. occurs, it is not desirable.

[0031] Furthermore, the rate of a thermal contraction in the main contraction direction when heating it for 10 seconds using 130-degree C hot blast, after it heated the film of this invention for 10 seconds using 100-degree C hot blast and it carried out the thermal contraction 40% in the main contraction direction (rate of a secondary thermal contraction) is 12% or more, and it is desirable that it is 14% or more. Since generating of faults, such as Siwa, distortion, and contraction spots, takes place to the film when carrying out a thermal contraction and beautiful appearance is not acquired when this rate of a secondary thermal contraction is less than 12%, it is not desirable.

[0032] In the above-mentioned polyester constituent, thermoplastics usually contains, and this thermoplastics exists in a unstretched film by the shape of a particle. If the above-mentioned unstretched film is extended, a cavity will occur around this particle, consequently many detailed cavities will be formed in the interior of a film. When polyester and an inactive particle with little concordance exist in a constituent, a cavity is generated around this particle. Furthermore, when a foaming agent contains in a constituent, a cavity is generated by work of this foaming agent at the time of heating.

[0033] The polyester film of this invention has many detailed cavities inside in this way, and the apparent specific gravity is 1.3 or less [0.4 or more], and is 1.3 or less [0.6 or more] preferably. If this apparent specific gravity exceeds 1.3, since the cavernous content in a film, i.e., the cushioning properties of a film, will fall, it is not desirable. When this apparent specific gravity is less than 0.4, the cavernous content in a film increases too much, and the intensity and the contraction of a film fall.

[0034] As for the plane orientation coefficient of the film of this invention, it is desirable that it is 100×10^{-3} to three or less. When a plane orientation coefficient exceeds 100×10^{-3} , the intensity of the film obtained falls and it becomes easy to be torn also by slight externally caused injuries. When twisting such a film around the outside surface of a bottle and using it as reinforcing materials, sufficient reinforcement effect is not acquired.

[0035] As for the rate of a birefringence of the film of this invention, it is desirable that it is 15×10^{-3} to 160×10^{-3} . When the rate of a birefringence is 15×10^{-3} to less than three, the rate of a thermal contraction and contraction stress of the main contraction direction of a film which are obtained become low. When the rate of a birefringence exceeds 160×10^{-3} , since it becomes easy to be torn by externally caused injury and an impact strength becomes low, the film obtained has low practicality.

[0036] As for the thickness of the film of this invention, it is desirable that it is the range of 6-250 micrometers. There is a possibility that intensity may fall and the handling nature of a film may become bad when the thickness of a film is less than 6 micrometers, and it becomes expensive when exceeding 250 micrometers.

[0037] Since the cavernous content thermal-contraction nature polyester system film of this invention has many detailed cavities in addition to good thermal-contraction nature, it is excellent in cushioning properties. such a film -- a glassware etc. -- packing -- or labeling is carried out, heat is applied, a film is shrunk, and it is used Thereby, transportation and sale may be performed, without damaging a glassware etc.

[0038]

[Example] this invention is explained per example below. The measuring method used in this example and the example of comparison is shown below.

[0039] (1) Cut the rate film of a primary thermal contraction in width of face of 15mm, consider as a tape-like sample, and describe the marked line in a 200mm gap at a longitudinal direction. This sample is heated for 1 minute using 100-degree C hot blast, and a contraction is measured.

[0040] (2) Fix the ends of a film to a frame metal in the state where the sag of 40% of length was given to the film length of the secondary heat contraction main contraction direction, heat for 10 seconds using 100-degree C hot blast, and shrink a film to the state whose above-mentioned sag is lost. This film that carried out the thermal contraction is cut in width of face of 15mm, it considers as a tape-like sample, and the marked line is described in a 200mm gap at a longitudinal direction. This sample is heated for 10 seconds using 130-degree C hot blast, and a contraction is measured.

[0041] (3) The apparent-specific-gravity film was correctly cut down for the 5.00cmx5.00cm square, 50 points of the thickness were measured, and average thickness was set to tmm. The weight of this film was measured to 0.1mg, this was set to wg, and apparent specific gravity was calculated by the lower formula.

[0042]

Apparent-specific-gravity = $w / 5 \times 5 \times t \times 10000$.

[0043] (4) It calculated by the bottom formula of cavernous content.

[0044] Cavernous content (volume %) = $100 \times (1 - \text{truth specific volume} / \text{appearance specific volume})$

However, truth specific volume = $x_1/d_1 + x_2/d_2 + x_3/d_3 + \dots + x_i/d_i + \dots$ The weight fraction of each [x_i / in appearance specific volume = $1 / \text{apparent-specific-gravity}$ top formula / in a polyester constituent] component i and d_i express the true specific gravity of the **** component i. In the case of 1.40 and the polyethylene resin for general, in the case of 1.05 and crystalline polypropylene resin, 0.91 was used for the value of true specific gravity d_i when a **** component was polyester resin.

[0045] (5) The thickness t_0 of a film was first measured by measuring pressure force 10 gf/cm² using the dial gage (Ozaki factory KK) to which the gauge head of the circular flat bottom of 3mm [of cushioning properties] phi was attached. Next, 10 seconds after having carried weight in the state as it is, raising the measuring pressure force to 5 kgf/cm² and carrying weight, the thickness t_1 of this film was measured. 30 seconds after carrying weight furthermore, the carried weight was removed and the thickness t_2 of this film was measured. Thus, according to the following formula, the compressibility and recovery factor of a film which were obtained were calculated from the thickness t_0 , t_1 , and t_2 of the measured film. Cushioning properties are so good that both these compressibility and recovery factors are large, and the **** prevention effect is large.

[0046]

[Equation 1]

$$t_0 - t_1$$

$$\text{圧縮率 (\%)} = \frac{\quad}{t_0} \times 100$$

$$t_0$$

$$t_2 - t_1$$

$$\text{回復率 (\%)} = \frac{\quad}{t_0 - t_1} \times 100$$

$$t_0 - t_1$$

[0047] (6) In order to use the result state film after contraction as a contraction label, metallic tone printing was performed and it fabricated to the cylindrical shape (tube). This was put on the square shape PET bottle of 1.5l. capacity, and the shrink tunnel was passed. The 1st zone made it as 100 degrees C, the 2nd zone made the temperature conditions of a shrink tunnel 140 degrees C, the 1st zone made it and the 2nd zone made the residence time of a bottle 5 seconds for 4.5 seconds. The result state after contraction of the obtained label was judged by viewing about the shade of printing by the distortion under Siwa and printing, and contraction spots.

[0048] (Example 1) As a dicarboxylic acid, ethylene glycol 63 mol %, diethylene-glycol 2 mol %, and 1 and 4 cyclohexane-dimethanol 35 mol % were contained as a 95 mol % and five mol % of adipic acids % and diol component of terephthalic acids, and the intrinsic viscosity containing 0.05 % of the weight of silicon dioxides of 2.4 micrometers of mean particle diameters obtained the copolymerized polyester of 0.70 dl/g. The dissolution knockout of the polyester constituent which blended and kneaded this copolymerized polyester, and melt-flow-index 2.5g / crystalline polypropylene for 10 minutes (polyester and thermoplastics not dissolving) at a rate of 90:10 (weight ratio) was carried out at 285 degrees C from T-dice by the biaxial screw extruder, it carried out adhesion solidification in static electricity at the cooling roller, and the unstretched film with a thickness of 200 micrometers was obtained. The name and loadings of composition of the copolymerized polyester except the silicon dioxide in the above-mentioned polyester constituent, the content of each component and polyester, and the thermoplastics not dissolving are shown in Table 1. It combines also about the polyester constituent used in examples 2-4 and the examples 1-3 of comparison, and is shown in Table 1.

[0049] After preheating this unstretched film for 6 seconds at 110 degrees C, it extended 5.0 times in this direction so that one predetermined direction might become in the main contraction direction. One half of all processes set the temperature conditions at the time of extension as 80 degrees C the one half remaining at 85 degrees C. Heat treatment was performed for 5 seconds at 90 degrees C after extension. 0.2% of relaxation processing was performed in the direction which intersects perpendicularly with the main contraction direction 3% in the main contraction direction at the time of this heat treatment, and the 40-micrometer thermal-contraction nature film was obtained.

[0050] The rate of a primary thermal contraction, the rate of a secondary thermal contraction, apparent specific gravity, and cavernous content were measured, and the above-mentioned method [film / thermal-contraction nature / which was obtained] estimated cushioning properties by measuring compressibility and a recovery factor, and viewing estimated the result state after contraction. The result is shown in Table 2. The result about the film obtained in examples 2-4 and the examples 1-3 of comparison is also collectively shown in Table 2.

[0051] The film of an example 1 has a high rate of a secondary thermal contraction, and Table 2 shows that the result state after the contraction as a contraction label excels [content / cavernous] in cushioning properties highly good. When it is used for a bottle, using such a film as a label, the **** prevention effect is large.

[0052] (Example 1 of comparison) The thermal-contraction nature film was obtained by the same method as an example 1 except having not blended polyester and the thermoplastics not dissolving as shown in Table 1.

[0053] Although the film obtained in the example 1 of comparison had the high rate of a secondary thermal contraction and the result state after the contraction as a contraction label was good, a cavity does not exist in a film but cushioning properties are inferior in respect of compressibility compared with the thermal-contraction nature film of an example 1.

[0054] (Example 2 of comparison) The thermal-contraction nature film was obtained like the example 1 except having changed composition of copolymerized polyester, as shown in Table 1.

[0055] The film obtained in the example 2 of comparison has high cavernous content, although excelled in cushioning properties, compared with the thermal-contraction nature film of an example 1, the rate of a secondary thermal contraction is low, and the result state after contraction is also poor.

[0056] (Example 2) In the example 2, the copolymerized polyester 65 weight section which consists of ethylene glycol 48 mol %, diethylene-glycol 2 mol %, and neopentyl-glycol 50 mol % as a diol component 90 mol % and ten mol % of sebacic acid % of terephthalic acids, and the polyethylene-terephthalate 35 weight section were used as a dicarboxylic acid. The polyester constituent which blended and kneaded these polyester, and melt-flow-index 2.5g / crystalline polypropylene for 10 minutes (polyester and thermoplastics not dissolving) at a rate of 90:10 (weight ratio) was obtained. Thus, the thermal-contraction nature film was obtained like the example 1 using the obtained polyester constituent.

[0057] The film obtained in the example 2 has a high rate of a secondary thermal contraction, and the result state after the contraction as a contraction label is good, and cavernous content is also high, and it excels in cushioning properties.

[0058] (Example 3) The thermal-contraction nature film was obtained like the example 2 except having changed as composition of copolymerization polyester and the content of each component, the copolymerized polyester contained in polyester and the content of a polyethylene terephthalate, and the name and loadings of polyester and the thermoplastics not dissolving were shown in Table 1.

[0059] The film obtained in the example 3 has a high rate of a secondary thermal contraction, and the result state after the contraction as a contraction label is good, and cavernous content is also high, and it excels in cushioning properties.

[0060] (Example 4) The thermal-contraction nature film was obtained like the example 2 except having changed them as composition of copolymerization polyester and the content of each component, the copolymerized polyester contained in polyester, and the content of a polyethylene terephthalate were shown in Table 1.

[0061] The film obtained in the example 4 has a high rate of a secondary thermal contraction, and the result state after the contraction as a contraction label is good, and cavernous content is also high, and it excels in cushioning properties.

[0062] (Example 3 of comparison) The thermal-contraction nature film was obtained by the same method as an example 2 except

having not blended polyester and the thermoplastics not dissolving as shown in Table 1.

[0063] Although the film obtained in the example 3 of comparison had the high rate of a secondary thermal contraction and the result state after the contraction as a contraction label was good, a cavity does not exist in a film but cushioning properties are inferior in respect of compressibility compared with the thermal-contraction nature film of an example 2.

[0064]

[Table 1]

	ポリエステル組成物						熱可塑性樹脂成分	
	ポリエステル成分					配合量 (重量部)		名称
	配合量 (重量部)	組成						
		ジカルボン酸成分	共重合ポリエステル成分					
			含有量 (重量部)	含有量 (重量部)	組成			
ジカルボン酸成分(モル%)	ジオール成分成分(モル%)							
実施例 1	90	0	100	T(95), AA(5)	EG(53), DEG(2), CHDM(35)	10	ネオペンチルグリコール	
実施例 2	90	35	65	T(90), SA(10)	EG(48), DEG(2), NPG(50)	10	ネオペンチルグリコール	
実施例 3	98	40	60	T(90), AZ(10)	EG(48), DEG(2), NPG(25), CHDM(25)	7	ネオペンチルグリコール	
実施例 4	90	20	80	T(10), IPA(20), AA(10)	EG(48), DEG(2), NPG(50)	10	ネオペンチルグリコール	
比較例 1	100	0	100	T(95), AA(5)	EG(58), DEG(2), CHDM(40)	0	—	
比較例 2	90	0	100	T(83), IPA(14), SA(3)	EG(97), DEG(3)	10	ネオペンチルグリコール	
比較例 3	100	35	65	T(90), SA(10)	EG(48), DEG(2), NPG(50)	0	—	

[0065] T:terephthalic-acid IPA:isophthalic-acid SA:sebacic-acid AA:adipic-acid AZ:azelaic-acid EG:ethylene-glycol

DEG:diethylene-glycol CHDM:1, 4-cyclohexane dimethanol NPG the cable address sign in Table 1 indicates the following to be:

It is neopentyl glycol. [0066]

[Table 2]

	1次熱収縮率(%)		2次熱収縮率(%)	見掛け比重	空洞含有率(体積%)	クッション性		収縮後の仕上がり状態
	主収縮方向	主収縮方向と直交する方向	主収縮方向			圧縮率(%)	回復率(%)	
実施例 1	63.0	-2.5	25.0	0.99	23	18	50	良好
実施例 2	61.2	-1.9	20.0	0.97	25	20	43	良好
実施例 3	59.0	-2.1	19.8	0.97	25	19	40	良好
実施例 4	59.9	-3.0	21.1	1.07	17	14	57	良好
比較例 1	64.0	-2.0	24.0	1.34	0	2	70	良好
比較例 2	62.0	-0.9	10.2	0.97	25	20	43	不良
比較例 3	62.8	-2.2	18.0	1.34	0	2	70	良好

[0067]

[Effect of the Invention] According to this invention, the thermal-contraction nature film which has the very few beautiful appearance of faults, such as Siwa when excelling and carrying out a thermal contraction to thermal-contraction nature in this way, distortion, and contraction spots, is obtained. Since cavernous content is high, this film has cushioning properties and is excellent in the **** prevention effect again. The thermal-contraction nature film of this invention begins the shrink film for

labels, and is useful as various wrapping, and its utility value is high.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-053756

(43)Date of publication of application : 28.02.1995

(51)Int.Cl.

C08J 9/00
B29C 61/06
// B29C 55/02
B29K 67:00
B29K105:02
B29L 7:00

(21)Application number : 05-197534

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 09.08.1993

(72)Inventor : KUZE KATSURO
SHIMIZU HIDENORI
OKUMURA SHINICHIRO
ISAKA TSUTOMU

(54) THERMALLY SHRINKABLE POROUS POLYESTER FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the subject film which is almost free from defects such as wrinkles, strain, and nonuniform shrinkage, has a beautiful finished appearance, and has cushioning properties and hence is excellent in the prevention of breakage of a glass container when used for packaging or labelling it.

CONSTITUTION: This porous polyester film has an apparent specific gravity of 0.4-1.3 and exhibits a shrinkage in the direction of the main shrinkage of 40% or higher and a shrinkage in the direction transverse to the main shrinkage of 20% or lower both when heated for 1min with air at 100° C, and exhibits a shrinkage in the direction of the main shrinkage of 12% or higher when heated for 10sec with air at 100° C to shrink the film by 40% and then heated for 10sec with.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53756

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/00	CFD A	9268-4F		
B 2 9 C 61/06		7639-4F		
// B 2 9 C 55/02		7639-4F		
B 2 9 K 67:00				
105:02				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-197534	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月9日	(72) 発明者	久世 勝朗 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内
		(72) 発明者	清水 秀紀 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内
		(72) 発明者	奥村 慎一郎 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東 洋紡績株式会社犬山工場内
		(74) 代理人	弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57) 【要約】

【目的】 熱収縮させた時のフィルムのシワ、歪み、収縮斑などの欠点が極めて少ない、美しい仕上がり外観を有し、かつ、クッション性を有するため、ガラス容器などを包装またはラベリングしたときの破瓶防止性が優れた空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供する。

【構成】 100℃の熱風を用いて1分間加熱したときの熱収縮率が、主収縮方向において40%以上であり、該主収縮方向と直交する方向において20%以下である空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、100℃の熱風を用いて10秒間加熱し、該フィルムを40%熱収縮させた後、130℃の熱風を用いて10秒間加熱したときの熱収縮率が、主収縮方向において12%以上であり、見掛け比重が0.4以上1.3以下である、ポリエステル系フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 100℃の熱風を用いて1分間加熱したときの熱収縮率が、主収縮方向において40%以上であり、該主収縮方向と直交する方向において20%以下である空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、

100℃の熱風を用いて10秒間加熱し、該フィルムを40%熱収縮させた後、130℃の熱風を用いて10秒間加熱したときの熱収縮率が、主収縮方向において12%以上であり、
見掛け比重が0.4以上1.3以下である、ポリエステル系フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、被覆、結束、外装などに用いられる包装材として好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。特に、熱収縮した時のシワ、歪み、収縮斑などの欠点が極めて少なく、美しい仕上がり外観を有し、かつ、クッション性を有する空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】熱収縮性フィルムは、瓶（ガラス製およびプラスチック製のボトルを含む）、缶などの各種容器；および、パイプ、棒、木材、各種棒状体などの長尺物の被覆用、結束用および外装用として利用されている。例えば、このような熱収縮性フィルムは、標示、保護、結束、商品価値の向上などの目的で、瓶のキャップ部、肩部、および胴部の一部または全体を被覆するのに用いられる。熱収縮性フィルムはまた、箱、瓶、板、棒、ノートなどを複数個ずつ集積して包装する用途、被包装物にフィルムを密着させて該フィルムで包装する（スキンパッケージ）用途などにも用いられる。上記用途では、該フィルムの収縮性および収縮応力を利用して

いる。
【0003】上記フィルムの素材としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、塩酸化ゴムなどが用いられる。通常、上記フィルムをチューブ状に成形して、瓶にこのチューブ状のフィルムをかぶせたり、またはパイプなどを集積してこのチューブ状のフィルムをかぶせた後、熱収縮させることにより、包装または結束を行う。

【0004】しかし、従来の熱収縮性フィルムは、耐熱性が乏しく、高温でのボイル処理またはレトルト処理（レトルト食品を製造する際の高温殺菌処理）ができない。例えば、レトルト処理を行うと、従来のフィルムは、処理中に破損する。

【0005】従来のフィルムはまた、インクとの接着性が悪い。例えば、ポリ塩化ビニルフィルムに印刷を施しても、インクと該フィルムとの接着性が悪いため、良好な印刷状態が得られない。さらに、ポリ塩化ビニルフィ

ルムは、耐熱性に欠けるため、フィルム形成時に部分的にポリマーや添加剤のゲル状物が生成しやすく、このゲル状物は、印刷面にピンホールが発生する原因となる。

【0006】上記従来のフィルムは、フィルム製造後に経時的に収縮する。そのため、収縮により印刷ピッチの変化を生じ、高精度の印刷を行うことができない。

【0007】一方、耐熱性、耐候性および耐溶剤性に優れたポリエステルを用いた熱収縮性フィルムが提案されている。しかし、この熱収縮性ポリエステル系フィルムには、所望の方向への熱収縮率が不十分であったり、該方向と直交する方向への熱収縮率を小さくすることができないなどの問題点があった。このような問題点は、例えば、特開昭63-156833号公報などに開示されているように、原料であるポリエステルの共重組成を最適化することにより解決され得る。

【0008】しかし、これらの方法で得られたフィルムも、収縮速度が早すぎるなどの問題があり、フィルムを熱収縮させたときに、そのフィルムにシワ、歪み、収縮斑などが発生し、美しい外観が得られにくい。

【0009】さらに、該フィルムにはクッション性がなく、ガラス容器などを包装またはラベリングして輸送や販売を行った際に、衝撃でガラス容器などが破損しやすいという問題がある。そこで、クッション性を有するために、破瓶防止効果が優れた、商品価値の高い熱収縮性ポリエステル系フィルムが望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点を解決するものであり、その目的は、熱収縮率が十分に大きく、かつ熱収縮させた時のシワ、歪み、収縮斑などの欠点が極めて少なく、美しい外観を有し、かつ、フィルム自体に適度なクッション性が付与されて、ガラス容器などに対する破瓶防止効果を有する空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、100℃の熱風を用いて1分間加熱したときの熱収縮率が、主収縮方向において40%以上であり、該主収縮方向と直交する方向において20%以下である空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、100℃の熱風を用いて10秒間加熱し、該フィルムを40%熱収縮させた後、130℃の熱風を用いて10秒間加熱したときの熱収縮率が、主収縮方向において12%以上であり、見掛け比重が0.4以上1.3以下である。

【0012】以下に、本発明について詳しく説明する。

【0013】本発明に用いられるポリエステルの構成するジカルボン酸成分としては、エチレンテレフタレートユニットを構成するテレフタル酸をはじめとする芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸および脂環式ジカル

ボン酸のいずれもが用いられ得る。テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、オルトフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸などのベンゼンジカルボン酸類；2,6-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸類；4,4'-ジカルボキシジフェニル、2,2,6,6-テトラメチルピフェニル-4,4'-ジカルボン酸などのジカルボキシビフェニル類；1,1,3-トリメチル-3-フェニルインデン-4,5-ジカルボン酸およびその置換体；1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸およびその置換体などがある。脂肪酸ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ヒメリン酸、スベリン酸、ウンデカン酸、ドデカンジカルボン酸、ブラシリン酸、テトラデカンジカルボン酸、タブシン酸、ノナデカンジカルボン酸、ドコサンジカルボン酸およびこれらの置換体などがある。脂環式ジカルボン酸としては、4,4'-ジカルボキシシクロヘキサンおよびその置換体などがある。

【0014】本発明に用いられるポリエステルを構成するジオール成分としては、エチレンテレフタレートユニットを構成するエチレングリコールをはじめとする脂肪酸ジオール、脂環式ジオールおよび芳香族ジオールのいずれもが用いられ得る。エチレングリコール以外の脂肪酸ジオールとしては、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-ブチル-1,3-プロパンジオールなどがある。脂環式ジオールとしては、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどがある。芳香族ジオールとしては、2,2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシジフェニル)プロパン、ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシジフェニル)スルホンなどのビスフェノール系化合物のエチレンオキサイド付加物；キシリレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコールなどがある。

【0015】本発明に用いられるポリエステルは、上記ジカルボン酸およびジオールから形成され得る。ポリエステルを調製するためには、通常、それぞれ一種以上のジカルボン酸およびジオールを組み合わせる用いることが好ましく、そのことによって、熱収縮性フィルムとしての特性が改良され得る。組み合わせる用いられるジカルボン酸成分およびジオール成分の種類および含有量は、所望のフィルム特性、経済性などに基づいて適宜決定され得る。

【0016】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記のジカルボン酸成分およびジオール成分から得

られる少なくとも1種のポリエステルを含有する組成物でなる。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、含有されるポリエステル全体の40~90モル%がエチレンテレフタレートユニットであることが好ましい。エチレンテレフタレートユニットの含有割合がポリエステル全体の40モル%未満の場合には、フィルムの耐熱性が低く、高温のボイル処理やレトルト処理にフィルムが耐えることができないだけでなく、製造コストも高価となる。逆に、90モル%を超える場合には、二次収縮率が低くなって、熱収縮させた時のフィルムのシワ、歪み、収縮斑などが起こり、美麗な仕上がり外観が得られない。

【0017】本発明に用いられるポリエステルは、いずれも従来の方法により製造され得る。例えば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法；ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法などを用いてポリエステルまたは共重合ポリエステルが調製される。これらの方法はそれぞれ、回分式および連続式のいずれの方法で行ってもよい。

【0018】一般に共重合ポリエステルは、融点が低いいため、乾燥時の取り扱いが難しいなどの問題がある。したがって、共重合ポリエステルは、ホモポリエステルと混合して用いることが好ましい。ホモポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキセンジメチレンテレフタレート)などが挙げられ、安価で入手できるため経済的であるという点でポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0019】本発明に用いられるポリエステル組成物には、必要に応じて各種の添加剤が含有される。この添加剤としては、例えば、二酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウムなどの滑剤、発泡剤、帯電防止剤、老化防止剤、紫外線防止剤、染料などの着色剤がある。

【0020】本発明のポリエステルフィルムは、上記のように、その見掛け比重が0.4以上1.3以下であり、フィルム内に多数の空洞を有する。このようなフィルムを得るために、用いられるポリエステル組成物中には、通常ポリエステルと相溶しない熱可塑性樹脂が含有される。

【0021】ポリエステルと相溶しない熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホ酸系樹脂などがある。

【0022】このようにして得られるポリエステル組成物は、非晶質でガラス転移温度(T_g)が50℃以上であることが好ましい。T_gが50℃未満の場合には、二次収縮率が低くなり、熱収縮させた時のフィルムのシワ、歪み、収縮斑などが起こり、美麗な仕上がり外観が

得られなくなる。上記ポリエステル組成物の各種成分を混合したときの固有粘度は、 $0.50 \sim 1.3 \text{ d/g}$ であることが好ましい。この固有粘度が 0.50 d/g 未満の場合には、強度が低下するおそれがあり、 1.3 d/g を超える場合には、得られるフィルムの強度が一定以上には上がらなくなり、かつ経済的に不利になるおそれがある。

【0023】上記ポリエステル組成物は、既知の方法（例えば、押し出し法、カレンダー法）によりフィルム状に成形される。フィルムの形状は、例えば、平面状またはチューブ状であり、特に限定されない。得られたフィルムは、例えば、後述の所定条件下において、所定の一方方向（主延伸方向）へ2.5倍から7.0倍、好ましくは3.0倍から6.0倍の範囲に延伸される。4.0倍から6.0倍がより好ましく、4.5倍から6.0倍が最も好ましい。主延伸方向と直交する方向には、1.0倍から2.0倍、好ましくは1.1倍から1.8倍の範囲で延伸される。この延伸の順序はどちらが先であってもよい。主延伸方向への延伸は、この方向に高い熱収縮率を得るために行われる。主延伸方向と直交する方向への延伸は、得られたフィルムの耐衝撃性を向上し、かつ一方方向に引き裂かれ易いという性質を緩和するために行われる。上記直角方向の延伸率が2倍を超えると、主収縮方向と直交する方向への熱収縮性が大きくなり過ぎ、熱収縮を行ったときの仕上がりが波打ち状態に不均一となる。上記割合で延伸を行ったフィルムは、通常、主延伸方向の収縮率に対して、それと直交する方向の収縮率が15%以下であることが好ましく、8~9%以下であることがより好ましく、7%以下であることがさらに好ましい。このような収縮率を有するフィルムは加熱処理を行ったときに仕上がりが均一になる。

【0024】延伸方法としては通常の方法が採用される。それには例えば、ロール延伸法、長間隙延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法がある。これらの方法のいずれにおいても、延伸は、逐次2軸延伸、同時2軸延伸、1軸延伸、およびこれらの組合せにより行われ得る。上記2軸延伸では、縦横方向の延伸は同時に行われてもよいが、どちらか一方を先に行う逐次2軸延伸が効果的であり、その縦横の順序はどちらが先でもよい。

【0025】上記延伸時には、例えば、上記フィルムは、それを構成するポリエステルの T_g 以上の温度、例えば、 T_g 以上（ $T_g + 80^\circ\text{C}$ ）以下の温度で加熱される。この加熱を主延伸方向（これが「主収縮方向」となる）への延伸時に行うと、該方向（主収縮方向）と直交する方向の熱収縮を抑制することができる。上記温度範囲が（ $T_g + 80^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ ）である場合、上記主収縮方向と直交する方向の熱収縮率がほぼ最小となる。

【0026】上記延伸後には、好ましくは、下記のような、ヒートセット、伸長、冷却などの操作が行われ得る。

【0027】フィルムの延伸後には、通常、ヒートセットが行われる。例えば、フィルムの延伸を行った後に、該フィルムを $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の加熱ゾーンに約1秒から30秒間通すことが推奨される。これをヒートセットという。このヒートセットを行うことにより、夏期高温下のような高温高湿状況下でのフィルムの寸法変化を防止することができる。

【0028】さらに、上記延伸後、伸長あるいは緊張状態に保ってフィルムにストレスをかけながら冷却すること、あるいは該処置に続いて緊張状態を解除した後も引き続き冷却することにより、得られたフィルムの加熱による収縮特性は、より良好となり、かつ安定する。

【0029】このようにして得られた本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、 100°C での主収縮方向における熱収縮率（1次熱収縮率）は40%以上である。この熱収縮率が40%未満の場合には、このフィルムを異形被包装物の表面に沿わせて熱収縮させたときに、必要な収縮を細部にわたって達成することができず、上記1次熱収縮率を達成するためには高温まで加熱しなければならなくなる。一方、被包装物の耐熱性にも制限があるため、フィルムの適用範囲が狭くなり好ましくない。

【0030】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムではまた、主収縮方向と直交する方向の 100°C での熱収縮率は20%以下であり、15%以下であることが好ましく、10%以下であることがさらに好ましい。フィルムの熱収縮率が20%を超える場合には、そのフィルムを、例えば、ラベルとして使用して収縮させた場合には、容器の縦方向に沿ってフィルムが大きく収縮して、歪み、端部のカールなどが発生するため好ましくない。

【0031】さらに、本発明のフィルムを、 100°C の熱風を用いて10秒間加熱し、主収縮方向において40%熱収縮させた後、 130°C の熱風を用いて10秒間加熱したときの主収縮方向における熱収縮率（2次熱収縮率）は12%以上であり、14%以上であることが好ましい。この2次熱収縮率が12%未満の場合には、熱収縮させた時のフィルムにシワ、歪み、収縮斑などの欠点の発生が起り、美麗な外観が得られないので好ましくない。

【0032】上記ポリエステル組成物には、通常、熱可塑性樹脂が含有され、この熱可塑性樹脂は微粒子状で未延伸フィルム中に存在する。上記未延伸フィルムを延伸すると、この微粒子の周囲に空洞が発生し、その結果、フィルム内部に多数の微細な空洞が形成される。ポリエステルとなじみの少ない不活性粒子が組成物中に存在する場合にも、この粒子の周囲に空洞が生じる。さらに、組成物中に発泡剤が含有される場合には、加熱時にこの発泡剤の働きにより空洞が生じる。

【0033】本発明のポリエステルフィルムは、このように内部に多数の微細な空洞を有し、その見掛け比重は

0.4以上1.3以下であり、好ましくは0.6以上1.3以下である。この見掛け比重が1.3を超えると、フィルム中における空洞含有率、すなわちフィルムのクッション性が低下するので、好ましくない。この見掛け比重が0.4未満の場合には、フィルム中における空洞含有率が多くなり過ぎて、フィルムの強度や収縮率が低下する。

【0034】本発明のフィルムの面配向係数は、 100×10^{-3} 以下であることが好ましい。面配向係数が 100×10^{-3} を超える場合には、得られるフィルムの強度が低下し、少しの外傷によっても破れ易くなる。このようなフィルムを、例えば、瓶の外表面に巻き付けて補強材として使用する場合には、十分な補強効果が得られない。

【0035】本発明のフィルムの複屈折率は、 15×10^{-3} ～ 160×10^{-3} であることが好ましい。複屈折率が 15×10^{-3} 未満の場合には、得られるフィルムの主収縮方向の熱収縮率および収縮応力が低くなる。複屈折率が 160×10^{-3} を超える場合には、得られるフィルムは外傷によって破れ易くなり、かつ衝撃強度が低くなるため、実用性が低い。

【0036】本発明のフィルムの厚みは6～250 μm の範囲であることが好ましい。フィルムの厚みが6 μm 未満の場合には、強度が低下し、かつフィルムの取扱性がわるくなるおそれがあり、250 μm を超える場合には、高価となる。

【0037】本発明の空洞含有熱収縮性ポリエステル系フィルムは、良好な熱収縮性に加えて、微細な空洞を多数有するため、クッション性に優れる。このようなフィルムは、ガラス容器などを包装またはラベリングし、熱を加えてフィルムを収縮させて用いられる。これにより、ガラス容器などが破損することなく輸送や販売が行われ得る。

【0038】

【実施例】以下に本発明を実施例につき説明する。本実施例および比較例で用いた測定方法を、以下に示す。

【0039】(1) 1次熱収縮率

フィルムを幅15mmに切断してテープ状のサンプルとし、長手方向に200mmの間隙に標線を記す。このサンプルを100℃の熱風を用いて1分間加熱し、収縮率を測定する。

【0040】(2) 2次熱収縮率

主収縮方向のフィルム長に対して40%の長さのたるみをつけた状態で金属製の枠にフィルムの両端を固定し、100℃の熱風を用いて10秒間加熱してフィルムを、上記たるみがなくなる状態まで収縮させる。この熱収縮させたフィルムを幅15mmに切断してテープ状のサンプルとし、長手方向に200mmの間隙に標線を記す。このサンプルを130℃の熱風を用いて10秒間加熱し、収縮率を測定する。

【0041】(3) 見掛け比重

フィルムを5.00cm×5.00cmの正方形に正確に切り出して、その厚みを50点測定し、平均厚みを t μm とした。このフィルムの重さを0.1mgまで測定してこれを w gとし、見掛け比重を下式によって計算した。

【0042】

見掛け比重 = $w / 5 \times 5 \times t \times 10000$ 。

【0043】(4) 空洞含有率

下式によって計算した。

【0044】空洞含有率(体積%) = $100 \times (1 - \text{真比容積} / \text{見掛け比容積})$

但し、真比容積 = $x_1 / d_1 + x_2 / d_2 + x_3 / d_3 + \dots + x_i / d_i + \dots$

見掛け比容積 = $1 / \text{見掛け比重}$

上式における x_i は、ポリエステル組成物中における各成分 i の重量分率、 d_i は同各成分 i の真比重を表す。

真比重 d_i の値は、同各成分がポリエステル樹脂の場合には1.40、一般用ポリエチレン樹脂の場合には1.05、結晶性ポリプロピレン樹脂の場合には0.91を用いた。

【0045】(5) クッション性

3mmφの円形平底の測定子が付いたダイヤルゲージ(尾崎製作所KK)を用い、初めに測定圧力10gf/cm²でフィルムの厚さ t_0 を測定した。次にそのままの状態で重りを載せて測定圧力を5kgf/cm²に上げ、重りを載せた10秒後に同フィルムの厚さ t_1 を測定した。さらに重りを載せた30秒後に、載せた重りを取り除いて、同フィルムの厚さ t_2 を測定した。このようにして測定したフィルムの厚さ t_0 、 t_1 、 t_2 より、次式に従って、得られたフィルムの圧縮率と回復率を計算した。これらの圧縮率と回復率がともに大きい程、クッション性が良く、破瓶防止効果大きい。

【0046】

【数1】

$$\text{圧縮率}(\%) = \frac{t_0 - t_1}{t_0} \times 100$$

$$\text{回復率}(\%) = \frac{t_2 - t_1}{t_0 - t_1} \times 100$$

【0047】(6) 収縮後の仕上がり状態

フィルムを収縮ラベルとするため、メタリック調印刷を行い、円筒形(チューブ)に成形した。これを、1.5リットル容量の角形PETボトルに被せ、シュリンクト

ンネルを通過させた。シュリンクトンネルの温度条件は第1ゾーンが100℃、第2ゾーンが140℃とし、ボトルの滞留時間は第1ゾーンが4.5秒、第2ゾーンが5秒とした。得られたラベルの収縮後の仕上がり状態を、シワ、印刷中の歪み、収縮斑による印刷の濃淡について、目視により判定した。

【0048】(実施例1) ジカルボン酸としてテレフタル酸95モル%およびアジピン酸5モル%、ジオール成分としてエチレングリコール63モル%、ジエチレングリコール2モル%、および1,4シクロヘキサジメタノール35モル%を含有し、平均粒径2.4μmの二酸化珪素0.05重量%を含む、固有粘度が0.70dl/gの共重合ポリエステルを得た。この共重合ポリエステルと、メルトフローインデックス2.5g/10分の結晶性ポリプロピレン(ポリエステルと相溶しない熱可塑性樹脂)とを90:10(重量比)の割合で配合して混練したポリエステル組成物を、2軸スクリュウ押出機でT-ダイスより285℃で溶解押し出しし、静電的に冷却ロールに密着固化し、厚さ200μmの未延伸フィルムを得た。上記ポリエステル組成物における二酸化珪素を除く共重合ポリエステルの組成および各成分の含有量、およびポリエステルと相溶しない熱可塑性樹脂の名称および配合量を表1に示す。実施例2~4および比較例1~3で用いたポリエステル組成物についても併せて表1に示す。

【0049】この未延伸フィルムを110℃で6秒間予熱した後、所定の一方が主収縮方向になるように、この方向に5.0倍延伸した。延伸時における温度条件は全工程の1/2までは80℃に、残りの1/2は85℃に設定した。延伸後、90℃で5秒間熱処理を行った。この熱処理時に主収縮方向に3%、主収縮方向と直交する方向に0.2%の弛緩処理を行い40μmの熱収縮性フィルムを得た。

【0050】得られた熱収縮性フィルムについて上記の方法により、1次熱収縮率、2次熱収縮率、見掛け比重、および空洞含有率を測定し、クッション性を圧縮率および回復率を測定することにより評価し、そして収縮後の仕上がり状態を目視により評価した。その結果を表2に示す。実施例2~4および比較例1~3で得られたフィルムについての結果も併せて表2に示す。

【0051】表2から、実施例1のフィルムは2次熱収縮率が高く、収縮ラベルとしての収縮後の仕上がり状態は良好であり、かつ、空洞含有率が高くクッション性に優れていることがわかる。このようなフィルムをラベルとして瓶に用いると、破瓶防止効果が大い。

【0052】(比較例1) 表1に示すとおり、ポリエステルと相溶しない熱可塑性樹脂を配合しなかったこと以外は、実施例1と同じ方法で熱収縮性フィルムを得た。

【0053】比較例1で得られたフィルムは、2次熱収縮率が高く、収縮ラベルとしての収縮後の仕上がり状態

は良好であったが、フィルムに空洞が存在せず、実施例1の熱収縮性フィルムに比べて、圧縮率の点でクッション性が劣る。

【0054】(比較例2) 共重合ポリエステルの組成を表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして熱収縮性フィルムを得た。

【0055】比較例2で得られたフィルムは、空洞含有率が高く、クッション性に優れるが、実施例1の熱収縮性フィルムに比べて、2次熱収縮率が低く、収縮後の仕上がり状態も不良である。

【0056】(実施例2) 実施例2においては、ジカルボン酸としてテレフタル酸90モル%およびセバチン酸10モル%、ジオール成分としてエチレングリコール48モル%、ジエチレングリコール2モル%、およびネオペンチルグリコール50モル%からなる共重合ポリエステル65重量部と、ポリエチレンテレフタレート35重量部とを使用した。これらのポリエステルと、メルトフローインデックス2.5g/10分の結晶性ポリプロピレン(ポリエステルと相溶しない熱可塑性樹脂)とを90:10(重量比)の割合で配合して混練したポリエステル組成物を得た。このようにして得られたポリエステル組成物を用い、実施例1と同様にして熱収縮性フィルムを得た。

【0057】実施例2で得られたフィルムは、2次熱収縮率が高く、収縮ラベルとしての収縮後の仕上がり状態は良好であり、かつ、空洞含有率も高く、クッション性に優れる。

【0058】(実施例3) 共重合ポリエステルの組成および各成分の含有量と、ポリエステルに含有される共重合ポリエステルとポリエチレンテレフタレートの含有量と、ポリエステルと相溶しない熱可塑性樹脂の名称および配合量を、表1に示すとおりに変更したこと以外は、実施例2と同様にして熱収縮性フィルムを得た。

【0059】実施例3で得られたフィルムは、2次熱収縮率が高く、収縮ラベルとしての収縮後の仕上がり状態は良好であり、かつ、空洞含有率も高く、クッション性に優れる。

【0060】(実施例4) 共重合ポリエステルの組成および各成分の含有量とポリエステルに含有される共重合ポリエステルとポリエチレンテレフタレートの含有量とを、表1に示すとおりに変更したこと以外は、実施例2と同様にして熱収縮性フィルムを得た。

【0061】実施例4で得られたフィルムは、2次熱収縮率が高く、収縮ラベルとしての収縮後の仕上がり状態は良好であり、かつ、空洞含有率も高く、クッション性に優れる。

【0062】(比較例3) 表1に示すとおり、ポリエステルと相溶しない熱可塑性樹脂を配合しなかったこと以外は、実施例2と同じ方法で熱収縮性フィルムを得た。

【0063】比較例3で得られたフィルムは、2次熱収

縮率が高く、収縮ラベルとしての収縮後の仕上がり状態 *ン性が劣る。
 は良好であったが、フィルムに空洞が存在せず、実施例 【0064】
 2の熱収縮性フィルムに比べて、圧縮率の点でクッション * 【表1】

	ポリエステル組成物						熱可塑性樹脂成分	
	ポリエステル成分					配合量 (重量部)		名称
	配合量 (重量部)	組成			共重合ポリエステル成分			
		含有量 (重量部)	含有量 (重量部)	組成				
実施例 1	90	0	100	T(95), AA(5)	EG(63), DEG(2), CHDM(35)	10	ポリエチレン テレフタレート	
実施例 2	90	35	65	T(90), SA(10)	EG(48), DEG(2), NPG(50)	10	ポリエチレン テレフタレート	
実施例 3	93	40	60	T(90), AZ(10)	EG(48), DEG(2), NPG(25), CHDM(25)	7	ポリエチレン テレフタレート	
実施例 4	90	20	80	T(70), IPA(20), AA(10)	EG(48), DEG(2), NPG(50)	10	ポリスチレン	
比較例 1	100	0	100	T(95), AA(5)	EG(58), DEG(2), CHDM(40)	0	—	
比較例 2	90	0	100	T(83), IPA(14), SA(3)	EG(97), DEG(3)	10	ポリエチレン テレフタレート	
比較例 3	100	35	65	T(90), SA(10)	EG(48), DEG(2), NPG(50)	0	—	

【0065】表1中の略号記号は、以下を示す：

T：テレフタル酸
 IPA：イソフタル酸
 SA：セバチン酸
 AA：アジピン酸
 AZ：アゼライン酸

EG：エチレングリコール
 DEG：ジエチレングリコール
 CHDM：1, 4-シクロヘキサジメタノール
 NPG：ネオペンチルグリコール

【0066】

【表2】

	1次熱収縮率(%)		2次熱収縮率(%) 主収縮方向	見掛け 比重	空洞 含有率 (体積%)	クッション性		収縮後の 仕上がり 状態
	主収縮方向	主収縮方向と 直交する方向				圧縮率 (%)	回復率 (%)	
実施例1	63.0	-2.5	25.0	0.99	23	18	50	良好
実施例2	61.2	-1.9	20.0	0.97	25	20	43	良好
実施例3	59.0	-2.1	19.8	0.97	25	19	40	良好
実施例4	59.9	-3.0	21.1	1.07	17	14	57	良好
比較例1	64.0	-2.0	24.0	1.34	0	2	70	良好
比較例2	62.0	-0.9	10.2	0.97	25	20	43	不良
比較例3	62.8	-2.2	18.0	1.34	0	2	70	良好

【0067】

〔発明の効果〕本発明によれば、このように熱収縮性に
優れ、熱収縮させたときのシワ、歪み、収縮斑などの欠
点の極めて少ない美しい外観を有する、熱収縮性フィル
ムが得られる。このフィルムはまた、空洞含有率が高い*

*ために、クッション性を有し、破瓶防止効果に優れる。

20 本発明の熱収縮性フィルムは、ラベル用収縮フィルムを
はじめ、種々の包装材料として有用であり、利用価値が
高い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B29L 7:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 井坂 勤

大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
東洋紡績株式会社本社内